

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation<sup>5</sup>:

C09K 5/06, B01J 19/30

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/12588

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum:

9. Juni 1994 (09.06.94)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/03346

(22) Internationales Anmeldedatum: 29. November 1993  
(29.11.93)

(30) Prioritätsdaten:

P 42 40 401.0	2. December 1992 (02.12.92)	DE
P 42 43 202.2	19. December 1992 (19.12.92)	DE
P 43 07 065.5	6. März 1993 (06.03.93)	DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ST SPE-  
ICHERTECHNOLOGIE [DE/DE]; Lindenstrasse 61 a, D-  
15517 Fürstenwalde (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HILDEBRAND, Günter  
[DE/DE]; Rudolf Breitscheidstrasse 12, D-06729  
Rehmsdorf (DE). MATTHÄI, Michael [DE/DE]; Matthias-  
Claudius-Strasse 57, D-24558 Henstedt-Ulzburg (DE).  
MATZAT, Norbert [DE/DE]; Schleswiger Damm 264,  
D-22457 Hamburg (DE). LAUDI, Rolf [DE/DE]; Breslauer  
Strasse 4, D-22941 Bergteheide (DE). FIEBACK, Klaus  
[DE/DE]; Herbert Tschäpe-Strasse 53, D-10369 Berlin  
(DE). AHRENS, Wolfgang [DE/DE]; Schareckstrasse  
7, D-12107 Berlin (DE). KRÄMER, Thomas [DE/DE];  
Buchhölde 11, D-74740 Adelsheim (DE).(74) Anwälte: MÜLLER, Enno usw.; Comeliusstrasse 45, D-42329  
Wuppertal (DE).(81) Bestimmungsstaaten: AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH,  
CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU,  
LV, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD,  
SE, SK, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE,  
CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: HEAT STORAGE MEDIUM

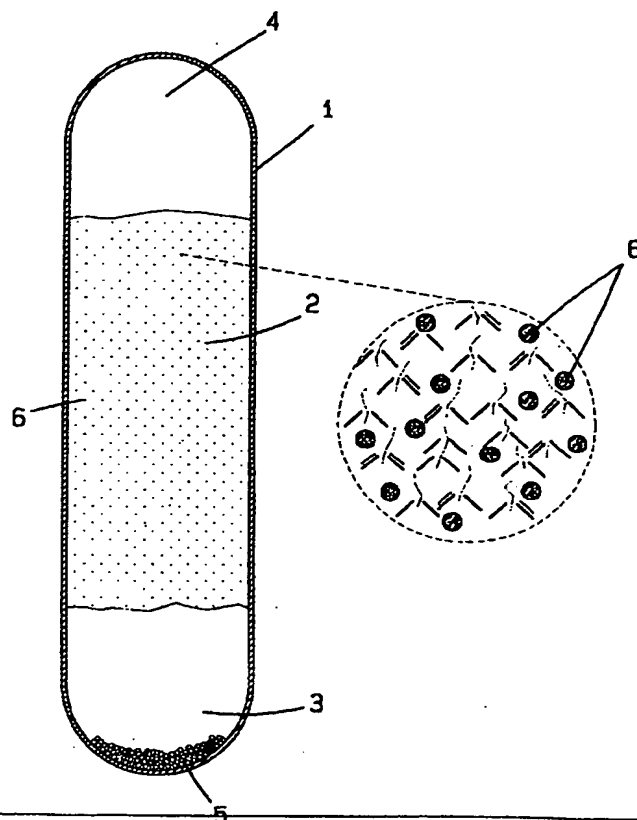
(54) Bezeichnung: WÄRMESPEICHERMEDIUM

(57) Abstract

The invention relates to a heat storage medium which forms crystal structures on congealing, like paraffin, for a latent heat store (latent cold store). In order in particular to obtain improved response behaviour when heat is supplied, it is proposed according to the invention that the crystal structures be modified by a structure additive, preferably hollow structures, e.g. hollow cones.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein unter Ausbildung von Kristallstrukturen erstarrendes Wärmespeichermmedium wie Paraffin für einen Latentwärmespeicher (Latentkältespeicher). Um insbesondere zu einem verbesserten Ansprechverhalten bei Wärmezufuhr zu gelangen, schlägt die Erfindung vor, daß die Kristallstrukturen durch ein Strukturadditiv vorzugsweise im Sinne von Hohlstrukturen, wie beispielsweise Hohlkegeln, modifiziert sind.



BEST AVAILABLE COPY

00001 Wärmespeichermedium

00002

00003 Die Erfindung betrifft zunächst ein unter Ausbildung von  
00004 Kristallstrukturen erstarrendes Wärmespeichermedium wie  
00005 Paraffin für einen Latentwärmespeicher bzw. einen  
00006 Latentkältespeicher.

00007

00008 Latentwärmespeicher dienen bekanntlich zur effektivitäts-  
00009 steigernden zeitlichen Entkoppelung von Wärme- bzw.  
00010 Kälteerzeugung und nachfolgendem Wärme- bzw. Kältever-  
00011 brauch. Die Entkoppelung ermöglicht lange, durchgängige  
00012 Laufzeiten von Wärme- bzw. Kälteerzeugern mit hohen  
00013 Wirkungsgraden und geringen An-, Abfahr- und Stillstands-  
00014 kosten. Sie werden beispielsweise bei Anlagen zur Wärme-  
00015 erzeugung aus Solarenergie oder aus fossilen Energieträ-  
00016 gern verwendet, darüber hinaus aber auch in Kühlkreisläu-  
00017 fen.

00018

00019 Zum Stand der Technik wird beispielsweise auf die  
00020 DE-A1 27 41 829 verwiesen. Hieraus ist es bekannt, in  
00021 einer Kunststoffhülle eingeschlossene Paraffinmengen als  
00022 Wärmespeichermedium in einem Latentwärmespeicher zu  
00023 benutzen. Die Kunststoffhüllen befinden sich wiederum in  
00024 einem mit Wasser gefüllten Speichergefäß. Bei derartigen  
00025 Latentwärmespeichern erfolgt der Wärmetransport ledig-  
00026 lich über Wärmeleitung durch die Kunststoffumhüllung an  
00027 das Paraffin. Man bezeichnet solche Speicher als stati-  
00028 sche Speicher.

00029

00030 Weiterhin sind sogenannte dynamische Latentwärmespeicher  
00031 bekannt, wozu beispielsweise auf die DD 23 68 62 und die  
00032 DD 28 01 13 verwiesen wird. Zum Stand der Technik ist in  
00033 diesem Zusammenhang weiter auf die DE-A1 41 22 859 zu  
00034 verweisen. Hierbei wird es als nachteilig angesehen, daß  
00035 das Wärmespeichermedium wie Paraffin von dem Wärmeüber-

00036 tragermedium, etwa verdampfendes Wasser oder eine Flüssigkeit auf Alkoholbasis, nur schwer zu durchsetzen ist. Hierdurch sind Verzögerungen im Ansprechen des Latentwärmespeichers bei einer Wärmezufuhr zu verzeichnen.

00040

00041 Ausgehend von dem zuletzt dargestellten Stand der Technik ist es ein Ziel der Erfindung, ein Wärmespeichermedium wie Paraffin für einen Latentwärmespeicher (Latentkältespeicher) anzugeben, das insbesondere zu einem verbesserten Ansprechverhalten bei Wärmezufuhr führt. Weiter soll hierbei auch beachtet sein, daß den Anforderungen an eine Umweltverträglichkeit des Wärmespeichermediums nachgekommen wird.

00049

00050 Dieses Ziel ist beim Gegenstand des Anspruches 1 gelöst, wobei darauf abgestellt ist, daß die Kristallstrukturen durch ein Strukturadditiv vorzugsweise im Sinne von Hohlstrukturen, wie beispielsweise Hohlkegeln, modifiziert sind. Die im Stand der Technik für ein Wärmespeichermedium auf Basis Paraffin bekannte Plättchenform der Kristalle ändert sich entsprechend zu hohlkegelartigen oder rohrförmigen Kristallstrukturen. Erfindungsgemäß ist erkannt worden, daß es durch eine unmittelbare Modifikation der Kristallstrukturen des Wärmespeichermediums wie insbesondere Paraffin möglich ist, das Ansprechverhalten des Wärmespeichermediums bei einer Wärmezufuhr entscheidend zu verbessern. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß es durch eine solche Kristallmodifikation erreichbar ist, daß das Wärmespeichermedium wie Paraffin eine gleichsam poröse Struktur annimmt. Bei Wärmezufuhr bildet sich bspw. Wasserdampf dringt nicht nur in den unteren Bereich des Wärmespeichermediums ein, sondern durchsetzt sehr rasch das gesamte Wärmespeichermedium. Annähernd schlagartig ergibt sich somit ein Ansprechen, d.h. Aufschmelzen des Wärmespeichermediums und damit

00071 Einspeichern von Wärme. Soweit vorstehend und nachste-  
00072 hend im Zusammenhang mit der Erfindung Paraffin erwähnt  
00073 ist, sind hierunter paraffinische Kohlenwasserstoffe,  
00074 wie n-Paraffine (flüssig), Makroparaffine, Intermediate-  
00075 Paraffine und mikrokristalline Wachse zu verstehen. Im  
00076 einzelnen sind hierunter auch sogenannte Intermediate-  
00077 Paraffine und mikrokristalline Wachse zusammengefaßt. In  
00078 Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß das  
00079 Strukturadditiv in dem Wärmespeichermedium homogen ge-  
00080 löst ist. Im einzelnen haben sich als Strukturadditive  
00081 insbesondere solche auf Basis von Polyalkylmethacrylaten  
00082 (PAMA) und Polyalkylacrylaten (PAA) als Einzelkomponen-  
00083 te oder in Kombination bewährt. Ihre kristallmodifizie-  
00084 rende Wirkung wird dadurch hervorgerufen, daß die Poly-  
00085 mermoleküle in die wachsenden Paraffinkristalle mit  
00086 eingebaut werden und das Weiterwachsen dieser Kristall-  
00087 form verhindert wird. Aufgrund des Vorliegens der Poly-  
00088 mermoleküle auch in assoziierter Form in der homogenen  
00089 Lösung in Paraffin können auf die speziellen Assoziate  
00090 Paraffine aufwachsen. Es werden Hohlkegel gebildet, die  
00091 nicht mehr zur Bildung von Netzwerken befähigt sind.  
00092 Aufgrund der synergistischen Wirkungsweise dieses Struk-  
00093 turadditives auf das Kristallisationsverhalten der Paraf-  
00094 fine wird eine Hohlraumbildung und damit eine Verbesse-  
00095 rung der Durchströmbarkeit des Wärmespeichermediums  
00096 Paraffin (bspw. für Wasserdampf) gegenüber nicht derar-  
00097 tig com-poundierten Paraffinen erreicht. Allgemein eig-  
00098 nen sich als Strukturadditive auch Ethylen-Vinylacetat-  
00099 Copolymere (EVA), Ethylen-Propylen-Copolymere (OCP),  
00100 Dien-Styrol-Copolymere sowohl als Einzelkomponenten als  
00101 auch im Gemisch sowie alkylierte Naphthaline (Paraflow).  
00102 Der Anteil der Strukturadditive fängt bei einem Bruch-  
00103 teil von Gew.-%, realistischerweise bei etwa 0,01 Gew.-%  
00104 an und zeigt insbesondere bis zu einem Anteil von etwa 1  
00105 Gew.-% spürbare Veränderungen im Sinne einer Verbesse-

00106 rung. Eine höhere Dosierung kann sich als nachteilig  
00107 erweisen, da sehr viele, kleine Kristallite gebildet  
00108 werden, die zu einer dichten Kristallpackung führen und  
00109 damit die Durchströmbarkeit des Wärmespeichermediums  
00110 negativ beeinflussen. Im einzelnen ist der Anteil von  
00111 Strukturadditiven auch noch abhängig von der Schmelztem-  
00112 peratur des Wärmespeichermediums. Bei höherschmelzendem  
00113 Wärmespeichermedium bzw. höherschmelzenden Paraffinen  
00114 ist in der Regel zur Erreichung eines gleichen Erfolges  
00115 ein höherer Gew.-% Anteil von Strukturadditiven erforder-  
00116 lich als bei niedrighschmelzenden Wärmespeichermedium. In  
00117 weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß  
00118 das Wärmespeichermedium im Falle der festen paraffini-  
00119 schen Kohlenwasserstoffe (Makroparaffine, Intermediate-  
00120 Paraffine, mikrokristalline Wachse) flüssige Komponenten  
00121 (niedrighschmelzende n- und iso-Alkane sowie Naphthene),  
00122 einen sogenannten Ölanteil, enthält. Bekanntlich werden  
00123 feste, paraffinische Kohlenwasserstoffe aus Vakuumdestil-  
00124 latfraktionen durch verschiedene technologische Trenn-  
00125 schritte gewonnen, die einen gewissen Ölanteil bedingen.  
00126 Es hat sich in bezug auf eine Verwendung als Wärmespei-  
00127 chermedium der hier näher beschriebenen Art als vorteil-  
00128 haft herausgestellt, wenn der Ölanteil zwischen 0,1 und  
00129 10 Gew.-% eingestellt wird. Führt man dem Wärmespeicher-  
00130 medium bei dieser Ausgestaltung im verfestigten Zustand  
00131 Wärme zu, ergibt sich der Effekt, daß die in gleichmäßi-  
00132 ger Verteilung eingelagerten Ölanteile aus dem Wärmespei-  
00133 chermedium gleichsam ausschwitzen und - der Schwerkraft  
00134 folgend - nach unten ablaufen. Hierdurch werden gegen-  
00135 über der erwähnten "Porosität" noch vergrößerte Wege in  
00136 dem Wärmespeichermedium geschaffen, die eine rasche  
00137 Durchdringung mit dem Wärmeübertragungsmedium weiter  
00138 begünstigen. Ein solcher Ölanteil im Wärmespeichermedium  
00139 ist meistens aber nur dann sinnvoll, wenn das Wärmespei-  
00140 chermedium bei Raumtemperatur verfestigt ist. Des weite-

00141 ren ist es im Rahmen der Erfindung bevorzugt, daß die  
00142 Kohlenstoff-Kettenlängen in dem Paraffin gezielt einge-  
00143 stellt werden, d.h. eine spezielle Schnittlegung vorge-  
00144 nommen wird, die so gewählt ist, daß sie vergleichsweise  
00145 eng ist. Eine enge Schnittlegung bedeutet, daß nur Ket-  
00146 tenlängen weniger Zahlen umfaßt sind. Beispielsweise C  
00147 14 bis C 16 oder C 20 bis C 23. Da bekanntlich, jeden-  
00148 falls im großtechnischen Maßstab, wenn keine ganz beson-  
00149 deren Vorkehrungen getroffen werden, sich die Schnittleg-  
00150 ung immer im Sinne einer Häufigkeitsverteilung ergibt,  
00151 bedeutet die vorstehend erläuterte Maßnahme, daß jeden-  
00152 falls der weitaus größte Anteil einer gegebenen Menge  
00153 Wärmespeichermediums aus den wenige Zahlen umfassenden  
00154 Kettenlängen gebildet ist. Im einzelnen wird die Schnitt-  
00155 legung nach der erwünschten Schmelztemperatur vorgenom-  
00156 men. Darüber hinaus hat es sich noch als besonders vor-  
00157 teilhaft erwiesen, die geradzahligen, normalen C-Ketten  
00158 (n-Alkane) zu bevorzugen. Diese weisen in der benannten  
00159 Isolierung ein überraschend hohes Wärmespeichervermögen  
00160 bei Phasenwechsel auf. Hierbei ist in gleicher Weise zu  
00161 berücksichtigen, daß es jedenfalls großtechnisch nicht  
00162 oder nicht immer zu vertretbaren Kosten möglich ist, die  
00163 C-Ketten "rein" im Sinne der Gradzahligkeit zu erzeugen.  
00164 Jedenfalls ist es vorteilhaft, diese soweit wie möglich  
00165 anzureichern. Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der  
00166 Erfindung sieht vor, daß an sich bekannte Siedekörper  
00167 bzw. Kristallkeimbildner ein solches spezifisches Ge-  
00168 wicht aufweisen, daß sie zumindest in dem Wärmespeicher-  
00169 medium schweben. Da das Wärmespeichermedium je nach  
00170 verflüssigtem oder verfestigtem Zustand unterschiedliche  
00171 spezifische Gewichte aufweisen kann, ist speziell bevor-  
00172 zugt, daß diese Siedekörper bzw. Kristallkeimbildner an  
00173 das spezifische Gewicht im verflüssigten Zustand ange-  
00174 paßt sind. Sind sie dort homogen verteilt, ergibt sich  
00175 auch nach Erstarrung, selbst wenn dann unterschiedliche

00176 spezifische Gewichte vorliegen, keine Entmischung. Die-  
00177 ses spezifische Gewicht läßt sich beispielsweise durch  
00178 Kunststoffteilchen oder durch Glasschaumteile erreichen.  
00179 Die Siedekörper bzw. Kristallkeimbildner sind weiter  
00180 bevorzugt relativ klein im Millimeter- bzw. Bruchteilbe-  
00181 reich von Millimetern, so daß sie sehr fein verteilt  
00182 sich in dem Wärmespeichermedium befinden können. Insbe-  
00183 sondere in Kombination mit der oben erwähnten Maßnahme,  
00184 durch einen Strukturbildner die Kristallstruktur des  
00185 Wärmespeichermediums im Sinne von Hohlstrukturen zu  
00186 modifizieren, erweisen sich diese Körperchen nicht nur  
00187 als vorteilhaft im Sinne von Kristallkeimbildnern beim  
00188 Kondensationsprozeß, sondern auch beim Sieden in dem  
00189 Wärmespeichermedium. Die gleichsam porös eingestellte  
00190 Struktur des Wärmespeichermediums wird bei Wärmezufuhr,  
00191 wenn als Wärmeübertragungsmedium beispielsweise Wasser  
00192 verwandt wird, von Wasserdampf durchsetzt, der an dem  
00193 kühleren Wärmespeichermedium sogleich wieder konden-  
00194 siert. Nachfolgender Dampf führt wiederum zu Siedeprozess-  
00195 sen, die dann verstärkt durch die auch im Wärmespeicher-  
00196 medium verteilt angeordneten Körperchen praktisch gleich-  
00197 mäßig und unverzüglich in dem Wärmespeichermedium (wie-  
00198 der) einsetzen. Die Charakterisierung, daß die Siedekör-  
00199 per bzw. Kristallkeimbildner zumindest in dem Wärmespei-  
00200 chermedium schwebend ausgebildet sind (aufgrund ihres  
00201 spezifischen Gewichtes) bedeutet, daß auch weitere (eine  
00202 weitere Gruppe von solchen) Körperchen vorgesehen sein  
00203 können, die auch in dem Wärmeübertragermedium schwebend  
00204 ausgebildet sind. Dies insbesondere dann, wenn das Wärme-  
00205 übertragermedium beispielsweise ein spezifisch leichte-  
00206 res Medium in bezug auf das Wärmespeichermedium, wie  
00207 beispielsweise Alkohol, ist. Ungeachtet dessen ist es  
00208 aber im Rahmen der Erfindung bevorzugt, daß auch in dem  
00209 Wärmeübertragermedium Siedekörper bzw. Kristallkeimbild-  
00210 ner enthalten sind (die aber in dem Wärmeübertragermedi-

00211 um regelmäßig nur eine Funktion als Siedekörper aus-  
00212 üben). Soweit das Wärmeübertragermedium Wasser ist,  
00213 können diese Siedekörper spezifisch schwerer als Wasser  
00214 sein und werden sich am Boden eines entsprechenden  
00215 Latentwärmespeichers mithin ansammeln (da wiederum bei  
00216 hierbei bevorzugten dynamischen Latentwärmespeichern  
00217 aufgrund des spezifischen Gewichtes regelmäßig das leichtere  
00218 Medium über dem schweren Medium sich absetzt). Eine  
00219 Ausgestaltung der Körperchen auch in dem Wärmeübertrager-  
00220 medium im Sinne eines Schwebens oder annähernd Schwebens  
00221 hat aber auch dahingehend Vorteile, daß dann, wenn das  
00222 Wärmeübertragermedium spezifisch schwerer ist als das  
00223 Wärmespeichermedium, diese Körperchen bei einsetzendem  
00224 Siedevorgang besonders stark in das Wärmespeichermedium  
00225 hineingeschleudert werden, was den erwünschten Schmelz-  
00226 prozeß des Wärmespeichermediums weiter beschleunigt.  
00227 Wenn man auch die Funktionen hinsichtlich eines Keimbild-  
00228 ens und hinsichtlich einer Unterdrückung eines Siedever-  
00229 zuges unterscheiden kann, werden diese doch in der Regel  
00230 durch dieselben Körperchen ausgelöst, so daß insoweit  
00231 keine materialmäßige Unterscheidung erforderlich ist.  
00232 Derartige Körperchen sind bevorzugt in der Größenordnung  
00233 von 1 bis 10 Gew.-% in dem Wärmespeichermedium bzw. dem  
00234 Wärmeübertragermedium enthalten. Es versteht sich, daß  
00235 aber auch bereits Bruchteile von Vol.-% eine gewisse  
00236 Wirkung erzeugen. Es kann des weiteren aber auch eine  
00237 solche Ausgestaltung der Siedekörper bzw. Kristallkeim-  
00238 bildner vorgenommen werden, daß sie aufgrund ihres spezi-  
00239 fischen Gewichtes teilweise in dem Wärmeübertragungsmedi-  
00240 um und teilweise in dem Wärmespeichermedium schweben.  
00241 Dies kann in einer praktischen Ausgestaltung bspw. da-  
00242 durch erreicht sein, daß - wenn im Beispielsfall das  
00243 Wärmeübertragungsmedium (Wasser) spezifisch schwerer ist  
00244 als das Wärmespeichermedium (Paraffin), die Siedekörper  
00245 bzw. Kristallkeimbildner ein spezifisches Gewicht aufwei-

00246 sen, welches zwischen dem spezifischen Gewicht des Wärme-  
00247 speichermediums und dem spezifischen Gewicht des Wärme-  
00248 übertragermediums liegt. Entsprechend würden sich dann  
00249 diese Körperchen auf der Grenzschicht zwischen den bei-  
00250 den Medien anordnen. Das kann dahingehend ausgenutzt  
00251 werden, daß diese Körperchen mit länglichen stiel- bzw.  
00252 tentakelartigen Fortsätzen ausgeführt werden, mit wel-  
00253 chen sie dann in das Wärmeübertragermedium hineinragen,  
00254 und zwar um den Betrag, der erforderlich ist, um ihr  
00255 Mehrgewicht in bezug auf das Wärmespeichermedium auszu-  
00256 gleichen. Hierbei wird die Ausgestaltung weiter bevor-  
00257 zugt so getroffen, daß nur die stiel- bzw. tentakelarti-  
00258 gen Fortsätze in das Wärmeübertragermedium hineinragen.  
00259 Im übrigen können die Kristallkeimbildner/Siedekörper  
00260 auch in ihrem spezifischen Gewicht so gewählt sein, daß  
00261 sie sich nur in dem Wärmespeichermedium (schwebend) oder  
00262 in dem Wärmeübertragermedium befinden. In weiterer bevor-  
00263 zugter Ausgestaltung ist vorgesehen, daß das Füllmedium  
00264 mit einem Antischaummittel versehen ist. Antischaum-  
00265 mittel sind für Paraffine oder paraffinähnliche Medien  
00266 grundsätzlich bekannt. Es kann insoweit auf die diesbe-  
00267 zügliche Literatur verwiesen werden. In bezug auf ein  
00268 Füllmedium für einen Latentwärmespeicher oder Latentkälte-  
00269 ltespeicher bekommt ein solches Antischaummittel aber  
00270 eine ganz wesentliche Bedeutung. Eine Schaumbildung des  
00271 Wärmespeichermediums führt zu örtlich schlechteren Wärme-  
00272 übergangszahlen an Wärmeübertragerflächen und damit zu  
00273 verringerten Wärmeübertragungsleistungen. Durch die  
00274 Beigabe eines Antischaummittels zu dem Wärmespeichermedi-  
00275 um läßt sich hier eine weitere Verbesserung erreichen.  
00276 Bekannt sind Antischaummittel, beispielsweise auf Basis  
00277 von Silikonen, Polyalkoxylaten Fettalkoholalkoxylaten  
00278 oder Carbonsäureestern. In weiterer Ausgestaltung ist  
00279 auch vorgesehen, daß das Wärmespeichermedium ein Antioxy-  
00280 dans aufweist. Dieses beugt einem Alterungsprozeß des

00281 Wärmespeichermediums, beispielsweise durch Aufspaltung  
00282 der Kohlenstoffketten, vor. Es sind Antioxydantien auf  
00283 Basis von mehrfach alkylierten Phenolen sowie von stick-  
00284 stoffsubstituierten Phenylendiaminen in bezug auf Paraf-  
00285 fine bekannt. Auch diesbezüglich wird auf die Literatur  
00286 betreffend Paraffine verwiesen.

00287

00288 Gegenstand der Erfindung ist des weiteren ein Zugabemit-  
00289 tel für ein unter Ausbildung von Kristallstrukturen,  
00290 kristallisierendes Wärmespeichermedium wie Paraffin für  
00291 einen Latentwärmespeicher (Latentkältespeicher), welches  
00292 Zugabemittel ein die Kristallstrukturen im Sinne von  
00293 Hohlstrukturen, wie beispielsweise Hohlkegeln, modifizie-  
00294 rendes Strukturadditiv enthält. Im einzelnen wird bezüg-  
00295 lich des Strukturadditivs auf die Ausführungen weiter  
00296 oben verwiesen. Das Zugabemittel kann vorhandenen Wärme-  
00297 speichermedien, insbesondere auf Paraffin-Basis, zugege-  
00298 ben werden, um deren Eigenschaften in der weiter oben im  
00299 einzelnen beschriebenen Weise zu verbessern. Des weite-  
00300 ren kann das Zugabemittel noch Siedekörper enthalten,  
00301 insbesondere solche unterschiedlichen spezifischen Ge-  
00302 wichtes, die dazu geeignet sind, einerseits in dem Wärme-  
00303 speichermedium sich schwebend zu befinden, andererseits  
00304 in dem Wärmeübertragermedium zu schweben oder sich abzu-  
00305 setzen. Weiter kann das Zugabemittel auch ein Antischaum-  
00306 mittel und/oder ein Antioxydans enthalten, wobei im  
00307 einzelnen zu den vorerwähnten Bestandteilen wiederum auf  
00308 die Beschreibung weiter oben verwiesen wird.

00309

00310 Gegenstand der Erfindung ist darüber hinaus auch ein  
00311 Latentwärmespeicher bzw. Latentkältespeicher, der ein  
00312 Wärmespeichermedium in einer der Ausführungsformen, wie  
00313 weiter vorne beschrieben, enthält. In diesem Zusammen-  
00314 hang ist jedoch hinsichtlich der Siedekörper bzw. Kri-  
00315 stallkeimbildener noch eine besondere Ausgestaltung

00316 bevorzugt. Diese schlägt vor, daß die Siedekörper bzw.  
00317 Kristallkeimbildner als Festeinbauten in dem Latentw-  
00318 ärmespeicher vorgesehen sind. Insbesondere können die  
00319 Siedekörper bzw. Kristallkeimbildner hierbei durch flä-  
00320 chige Elemente, weiter vorzugsweise gekrümmte flächige  
00321 Elemente relalisiert sein. Diese flächigen Elemente sind  
00322 dabei geeigneterweise so vorgesehen, daß sie teilweise  
00323 in den Bereich des Wärmeübertragermediums und teilweise  
00324 in den Bereich des Wärmespeichermediums hineinragen.

00325

00326 Endlich ist Gegenstand der Anmeldung auch die Verwendung  
00327 von Paraffin mit einem bestimmten Ölanteil, wie weiter  
00328 oben näher beschrieben, zur Verwendung in einem Wärme-  
00329 speichermedium für einen Latentwärmespeicher.

00330

00331 Nachstehend ist anhand der beigefügten Zeichnung bei-  
00332 spielhaft ein Latentwärmespeicher mit einem Wärmespei-  
00333 chermedium der hier beschriebenen Art erläutert.

00334 Hierbei zeigt:

00335

00336 Fig. 1       einen hermetisch verschlossenen Speicherbehäl-  
00337               ter, mit einer Lupendarstellung zur schemati-  
00338               schen Verdeutlichung der Hüllstrukturen und  
00339               Siedekörper/Kristallkeimbildner in dem Wärme-  
00340               speichermedium;

00341

00342 Fig. 2       eine Darstellung gemäß Fig. 1, mit modifizier-  
00343               ten Siedekörpern/Kristallkeimbildnern;

00344

00345 Fig. 3       eine Darstellung gemäß Fig. 1 bzw. Fig. 2, mit  
00346               Festeinbauten als Siedekörpern bzw. Kristall-  
00347               keimbildner.

00348

00349 Fig. 1 zeigt einen hermetisch verschlossenen Speicherbe-  
00350 hälter, der insbesondere aus einem metallischen Werk-

00351 stoff wie vorzugsweise Aluminium besteht. Bei dem in der  
00352 Zeichnung dargestellten Zustand befindet sich das Wärme-  
00353 speichermedium 2 in verfestigtem Zustand. Es handelt  
00354 sich um verfestigtes Paraffin. Im unteren Bereich des  
00355 Latentwärmespeichers 1 befindet sich im wesentlich rei-  
00356 nes Wasser 3 als Wärmeübertragermedium, während sich im  
00357 oberen Bereich 4 des Latentwärmespeichers 1 ein Unter-  
00358 druck-Luftraum oder Vakuum befindet.

00359

00360 In der Lupen-Darstellung ist - schematisch - die Kri-  
00361 stallstruktur des Wärmespeichermediums 2 angedeutet. Es  
00362 sind hohlkegelartige Strukturen, die insgesamt dann zu  
00363 der erwünschten Mikro-"Porosität" des Wärmespeichermedi-  
00364 ums 2 führen, zu erkennen.

00365

00366 In dem Wärmeübertragermedium 3 sind Siedekörper 5 ange-  
00367 ordnet, die bei Zufuhr von Wärme, die beispielsweise  
00368 über einen nicht dargestellten, in den Latentwärmespei-  
00369 cher 1 im Bereich des Wärmeübertragermediums 3 hineinra-  
00370 genden Wärmetauscher eingebracht werden kann oder ein-  
00371 fach durch eine Erwärmung des Latentwärmespeichers 1 an  
00372 seinem Boden erreicht sein kann, für ein annähernd  
00373 gleichzeitiges Sieden des Wassers 3 sorgen. In dem Wärme-  
00374 speichermedium 2 sind desgleichen - weitere - Siedekör-  
00375 per 5 bzw. Kristallkeimbildner 6 angeordnet. Aufgrund  
00376 Ihres spezifischen Gewichtes schweben die Kristallkeim-  
00377 bildner 6 auch bei verflüssigtem Wärmespeichermedium 2  
00378 in dem Wärmespeichermedium 2.

00379

00380 Bei Wärmezufuhr - im Bodenbereich - zu dem Latentwär-  
00381 mespeicher 1 fängt das Wasser 3 bei einer bestimmten  
00382 Temperatur, die im wesentlichen durch den Unterdruck im  
00383 Raum 4 bestimmt ist, an zu sieden und der entstehende  
00384 Wasserdampf dringt in das Wärmespeichermedium 2 ein.  
00385 Aufgrund eines in dem Wärmespeichermedium 2 homogen

00386 verteilten Strukturadditivs besitzt das Wärmespeicherme-  
00387 dium 2 im verfestigten Zustand einen gleichsam porösen  
00388 Charakter, so daß der Wasserdampf eine große Oberfläche  
00389 nahezu schlagartig beaufschlagen kann und entsprechend  
00390 plötzlich das Wärmespeichermedium 2 einen Phasenwechsel  
00391 durchläuft und verflüssigt. Der Wasserdampf dringt somit  
00392 rasch bis in den oberen Bereich 4, wo gewöhnlich auf-  
00393 grund einer Wärmeabfuhr eine Kondensation erfolgt. Der  
00394 Wasserdampf sammelt sich in Wassertropfen und läuft wi-  
00395 eder in den Bodenbereich des Latentwärmespeichers 1  
00396 zurück. Wird dem Latentwärmespeicher 1 in seinem Kopfbe-  
00397 reich mehr Wärme entzogen als im Bodenbereich zugeführt  
00398 wird, entlädt sich der Latentwärmespeicher 1 und bei  
00399 Unterschreiten einer bestimmten Temperatur durchläuft  
00400 das Wärmespeichermedium 2 wiederum einen Phasenwechsel  
00401 (von flüssig zu fest), wonach sich wieder der Zustand  
00402 einstellt, wie er auf der beigefügten Zeichnung darge-  
00403 stellt ist.

00404

00405 In Fig. 2 sind - im wesentlichen in schematischer Form -  
00406 Siedekörper bzw. Kristallkeimbildner 6' dargestellt, die  
00407 stiel- bzw. tentakelartige Fortsätze 7 aufweisen. Diese  
00408 können insgesamt etwas schwerer ausgebildet sein als die  
00409 eigentlichen - hier kugelförmig dargestellten - Kristall-  
00410 keimbildner 6'. Insgesamt ist das Gewicht eines solchen  
00411 Körperchens spezifisch schwerer als das Gewicht des  
00412 Wärmespeichermediums 2, aber leichter als das Gewicht  
00413 des Wärmeübertragermediums 3, so daß die Siedekörper  
00414 bzw. Kristallkeimbildner 6' unter Ausnutzung des Auf-  
00415 triebes in dem Wärmeübertragermedium 3 schwimmen. Aus  
00416 dieser Erläuterung wird auch deutlich, daß die Körper-  
00417 chen 6', soweit sie sich bspw. aus unterschiedlichen  
00418 Materialien zusammensetzen, auch Teile, bspw. die Fort-  
00419 sätze 7 besitzen, die aus einem Material bestehen, das

00420 auch spezifisch schwerer ist als das Wärmeübertragermedi-  
00421 um 3.

00422

00423 Weiter ist in Fig. 2 dargestellt, daß auch weiterhin  
00424 zusätzlich noch Siedekörper 5 bzw. Kristallkeimbilder 6  
00425 in dem Latentwärmespeicher 1 vorhanden sind in der Form  
00426 wie sie in bezug auf Fig. 1 bereits beschrieben sind.

00427

00428 Durch die Fortsätze 7 ergeben sich noch wesentliche  
00429 Effekte in bezug auf ein schnelles Ansprechen des  
00430 Latentwärmespeichers 1. Entlang den Fortsätzen 7 können  
00431 sich, insbesondere wenn diese gut wärmeleitend ausgebil-  
00432 det sind, rasch Kanäle aus geschmolzenem Wärmespeicherme-  
00433 dium 2 bilden, durch welche das Wärmeübertragermedium in  
00434 weitere Bereiche des Wärmespeichermediums 2 strömen  
00435 kann.

00436

00437 Ein vergleichbarer Effekt ist auch bei der Ausgestaltung  
00438 gegeben, der in Fig. 3 dargestellt ist, jedenfalls so-  
00439 weit die dort vorgesehenen Festeinbauten 8 sowohl in das  
00440 Wärmeübertragermedium 3 wie in das Wärmespeichermedium 2  
00441 hineinragen. Die Festeinbauten 8 sind bspw. über Halte-  
00442 rungen 9 an dem Speicherbehälter gehalten.

00443

00444 Es ist angedeutet, daß die Festeinbauten 8 bevorzugt  
00445 gekrümmte Flächen sind. Es sind noch mannigfaltige weite-  
00446 re Gestaltungen der gekrümmten Flächen denkbar.

00447

00448 Die in der vorstehenden Beschreibung, der Zeichnung und  
00449 den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können  
00450 sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für  
00451 die Verwirklichung der Erfindung von Bedeutung sein.  
00452 Alle offenbarten Merkmale sind erfindungswesentlich. In  
00453 die Offenbarung der Anmeldung wird hiermit auch der  
00454 Offenbarungsinhalt der zugehörigen/beigefügten Priori-

00455 tätsunterlagen (Abschrift der Voranmeldung) vollinhalt-  
00456 lich mit einbezogen.

00457 Ansprüche

00458

00459 1. Unter Ausbildung von Kristallstrukturen erstarrendes  
00460 Wärmespeichermedium (2) wie Paraffin für einen Latentw-  
00461 ärmespeicher (1) (Latentkältespeicher), dadurch gekenn-  
00462 zeichnet, daß die Kristallstrukturen durch ein Struktur-  
00463 additiv vorzugsweise im Sinne von Hohlstrukturen, wie  
00464 beispielsweise Hohlkegeln, modifiziert sind.

00465

00466 2. Wärmespeichermedium nach Anspruch 1 oder insbesondere  
00467 danach, dadurch gekennzeichnet, daß das Strukturadditiv  
00468 in dem Wärmespeichermedium (2) homogen gelöst ist.

00469

00470 3. Wärmespeichermedium nach einem oder mehreren der  
00471 vorhergehenden Ansprüche oder insbesondere danach, da-  
00472 durch gekennzeichnet, daß das Strukturadditiv zur Verbin-  
00473 dungsklasse der Polyalkyl(meth)acrylate gehört.

00474

00475 4. Wärmespeichermedium nach einem oder mehreren der  
00476 vorhergehenden Ansprüche oder insbesondere danach, da-  
00477 durch gekennzeichnet, daß das Strukturadditiv zwischen  
00478 0,01 und 1 Gew.-% dem Wärmespeichermedium (2) beigegeben  
00479 ist.

00480

00481 5. Wärmespeichermedium nach einem oder mehreren der  
00482 vorhergehenden Ansprüche oder insbesondere danach, da-  
00483 durch gekennzeichnet, daß das Wärmespeichermedium (2)  
00484 einen (ungecrackten) Ölanteil aufweist.

00485

00486 6. Wärmespeichermedium nach einem oder mehreren der  
00487 vorhergehenden Ansprüche oder insbesondere danach, da-  
00488 durch gekennzeichnet, daß der Ölanteil zwischen 0.1 und  
00489 10 Gew.-% liegt.

00490

00491 7. Wärmespeichermedium nach einem oder mehreren der  
00492 vorhergehenden Ansprüche oder insbesondere danach, da-  
00493 durch gekennzeichnet, daß das Wärmespeichermedium (2)  
00494 paraffinische Kohlenwasserstoffe in enger Schnittlegung  
00495 aufweist.

00496

00497 8. Wärmespeichermedium nach einem oder mehreren der  
00498 vorhergehenden Ansprüche oder insbesondere danach, da-  
00499 durch gekennzeichnet, daß die geradzahligen, normalen  
00500 C-Ketten (n-Alcane) bevorzugt sind.

00501

00502 9. Wärmespeichermedium nach einem oder mehreren der  
00503 vorhergehenden Ansprüche oder insbesondere danach, wobei  
00504 Siedekörper (5) bzw. Kristallkeimbildner (6) enthalten  
00505 sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Siedekörper bzw.  
00506 Kristallkeimbildner (6) ein solches spezifisches Gewicht  
00507 aufweisen, daß sie zumindest in dem Wärmespeichermedium  
00508 (2) schweben.

00509

00510 10. Wärmespeichermedium nach einem oder mehreren der  
00511 vorhergehenden Ansprüche oder insbesondere danach, da-  
00512 durch gekennzeichnet, daß Siedekörper (5)/Kristallkeim-  
00513 bildner (6) unterschiedlicher Dichte enthalten sind.

00514

00515 11. Wärmespeichermedium nach einem oder mehreren der  
00516 vorhergehenden Ansprüche oder insbesondere danach, da-  
00517 durch gekennzeichnet, daß die Siedekörper (5)/Kristall-  
00518 keimbildner (6) in einem Gewichtsanteil von 1 bis 10 %  
00519 enthalten sind.

00520

00521 12. Wärmespeichermedium nach einem oder mehreren der  
00522 vorhergehenden Ansprüche oder insbesondere danach, da-  
00523 durch gekennzeichnet, daß die Siedekörper (5)/Kristall-  
00524 keimbildner (6) Glaskörper, Glasschaumkörper, Kunststoff-  
00525 körper oder dgl. sind.

00526 13. Wärmespeichermedium nach einem oder mehreren der  
00527 vorhergehenden Ansprüche oder insbesondere danach, da-  
00528 durch gekennzeichnet, daß die Siedekörper (5)/Kristall-  
00529 keimbildner (6) ein solches spezifisches Gewicht aufwei-  
00530 sen, daß sie teilweise in dem Wärmeübertragermedium (3)  
00531 und teilweise in dem Wärmespeichermedium (2) schweben.

00532

00533 14. Wärmespeichermedium nach einem oder mehreren der  
00534 vorhergehenden Ansprüche oder insbesondere danach, da-  
00535 durch gekennzeichnet, daß die Siedekörper (5)/Kristall-  
00536 keimbildner (6) stielartige Fortsätze (7) aufweisen.

00537

00538 15. Wärmespeichermedium nach einem oder mehreren der  
00539 vorhergehenden Ansprüche oder insbesondere danach, da-  
00540 durch gekennzeichnet, daß lediglich die stielartigen  
00541 Fortsätze (7) aus dem Wärmespeichermedium (2) in das  
00542 Wärmeübertragermedium (3) hineinragen.

00543

00544 16. Wärmespeichermedium nach einem oder mehreren der  
00545 vorhergehenden Ansprüche oder insbesondere danach, da-  
00546 durch gekennzeichnet, daß ein Antischaummittel enthalten  
00547 ist, vorzugsweise in einem Gewichtsanteil von 0,01 bis  
00548 5 Gew.-%.

00549

00550 17. Wärmespeichermedium nach einem oder mehreren der  
00551 vorhergehenden Ansprüche oder insbesondere danach, da-  
00552 durch gekennzeichnet, daß das Antischaummittel aus einem  
00553 Material auf Basis von Silikonen, Polyalkoxylaten, Fett-  
00554 alkoholalkoxylaten oder Carbonsäureestern besteht.

00555

00556 18. Wärmespeichermedium nach einem oder mehreren der  
00557 vorhergehenden Ansprüche oder insbesondere danach, da-  
00558 durch gekennzeichnet, daß ein Antioxydansmittel enthal-  
00559 ten ist, vorzugsweise in einem Gewichtsanteil von 0,001  
00560 bis 0,1 Gew.-%.

00561 19. Zugabemittel für ein unter Ausbildung von Kristall-  
00562 strukturen erstarrendes Wärmespeichermedium wie Paraffin  
00563 für einen Latentwärmespeicher (Latentkältespeicher),  
00564 dadurch gekennzeichnet, daß ein die Kristallstrukturen  
00565 des Wärmespeichermediums (2) vorzugsweise im Sinne von  
00566 Hohlstrukturen, wie beispielsweise Hohlkegeln, modifizie-  
00567 rendes Strukturadditiv enthalten ist.

00568

00569 20. Zugabemittel nach Anspruch 16 oder insbesondere  
00570 danach, dadurch gekennzeichnet, daß das Strukturadditiv  
00571 der Verbindungsklasse der Polyalkyl(meth)acrylate ange-  
00572 hört.

00573

00574 21. Zugabemittel nach einem oder mehreren der vorherge-  
00575 henden Ansprüche oder insbesondere danach, dadurch ge-  
00576 kennzeichnet, daß Siedekörper (5) bzw. Kristallkeimbild-  
00577 ner (6) enthalten sind, die ein solches spezifisches  
00578 Gewicht aufweisen, daß sie zumindest in dem Wärmeträger-  
00579 medium (2) schweben.

00580

00581 22. Zugabemittel nach einem oder mehreren der vorherge-  
00582 henden Ansprüche oder insbesondere danach, dadurch ge-  
00583 kennzeichnet, daß Siedekörper (5)/Kristallkeimbildner  
00584 (6) unterschiedlicher Dichte enthalten sind.

00585

00586 23. Zugabemittel nach einem oder mehreren der vorherge-  
00587 henden Ansprüche oder insbesondere danach, dadurch ge-  
00588 kennzeichnet, daß die Siedkörper (5) bzw. Kristallkeim-  
00589 bildner (6) Glaskörper, Glasschaumkörper, Kunststoffkör-  
00590 per oder dgl. sind.

00591

00592 24. Zugabemittel nach einem oder mehreren der vorherge-  
00593 henden Ansprüche oder insbesondere danach, dadurch ge-  
00594 kennzeichnet, daß ein Antischaummittel enthalten ist.

00595

00596 25. Zugabemittel nach einem oder mehreren der vorherge-  
00597 henden Ansprüche oder insbesondere danach, dadurch ge-  
00598 kennzeichnet, daß das Antischaummittel aus einem Materi-  
00599 al auf Basis von Silikonen, Polyalkoxylaten, Fettalkohol-  
00600 alkoxylaten oder Carbonsäureestern Silikon besteht.

00601

00602 26. Zugabemittel nach einem oder mehreren der vorherge-  
00603 henden Ansprüche oder insbesondere danach, dadurch ge-  
00604 kennzeichnet, daß ein Antioxydans enthalten ist.

00605

00606 27. Latentwärmespeicher (bzw. -kältespeicher) mit einem  
00607 Wärmespeichermedium nach einem der Ansprüche 1 bis 18.

00608

00609 28. Latentwärmespeicher nach einem oder mehreren der  
00610 vorhergehenden Ansprüche oder insbesondere danach, da-  
00611 durch gekennzeichnet, daß die Siedekörper/Kristallkeim-  
00612 bildner als Festeinbauten (8) in dem Speicherbehälter  
00613 vorgesehen sind.

00614

00615 29. Latentwärmespeicher nach einem oder mehreren der  
00616 vorhergehenden Ansprüche oder insbesondere danach, da-  
00617 durch gekennzeichnet, daß die Festeinbauten (8) gekrümm-  
00618 te Oberflächen aufweisen.

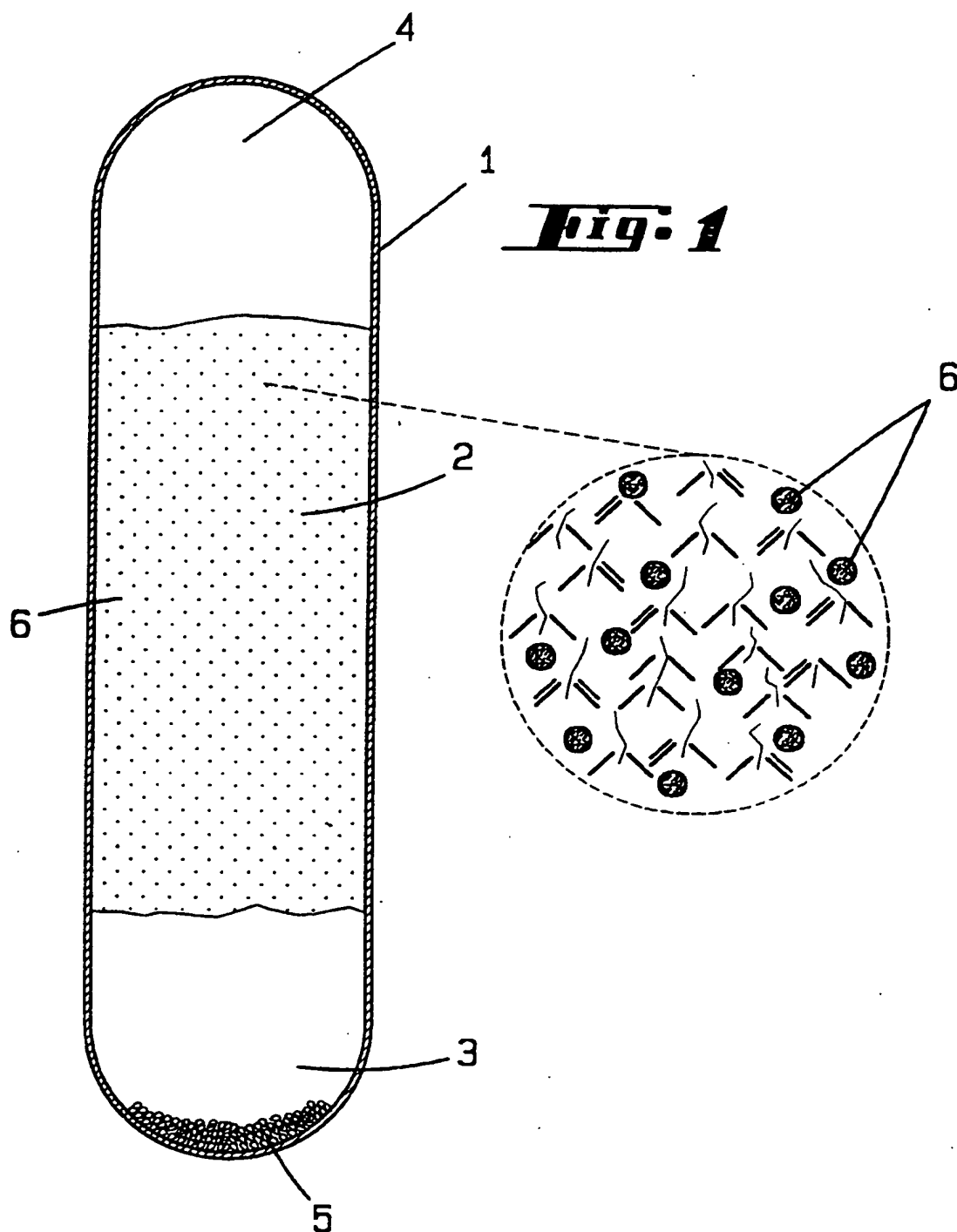
00619

00620 30. Verwendung von einem unter Ausbildung von Kristall-  
00621 strukturen wie Paraffin erstarrenden Medium mit einem  
00622 Anteil an Öl als Wärmespeichermedium für einen Latent-  
00623 speicher.

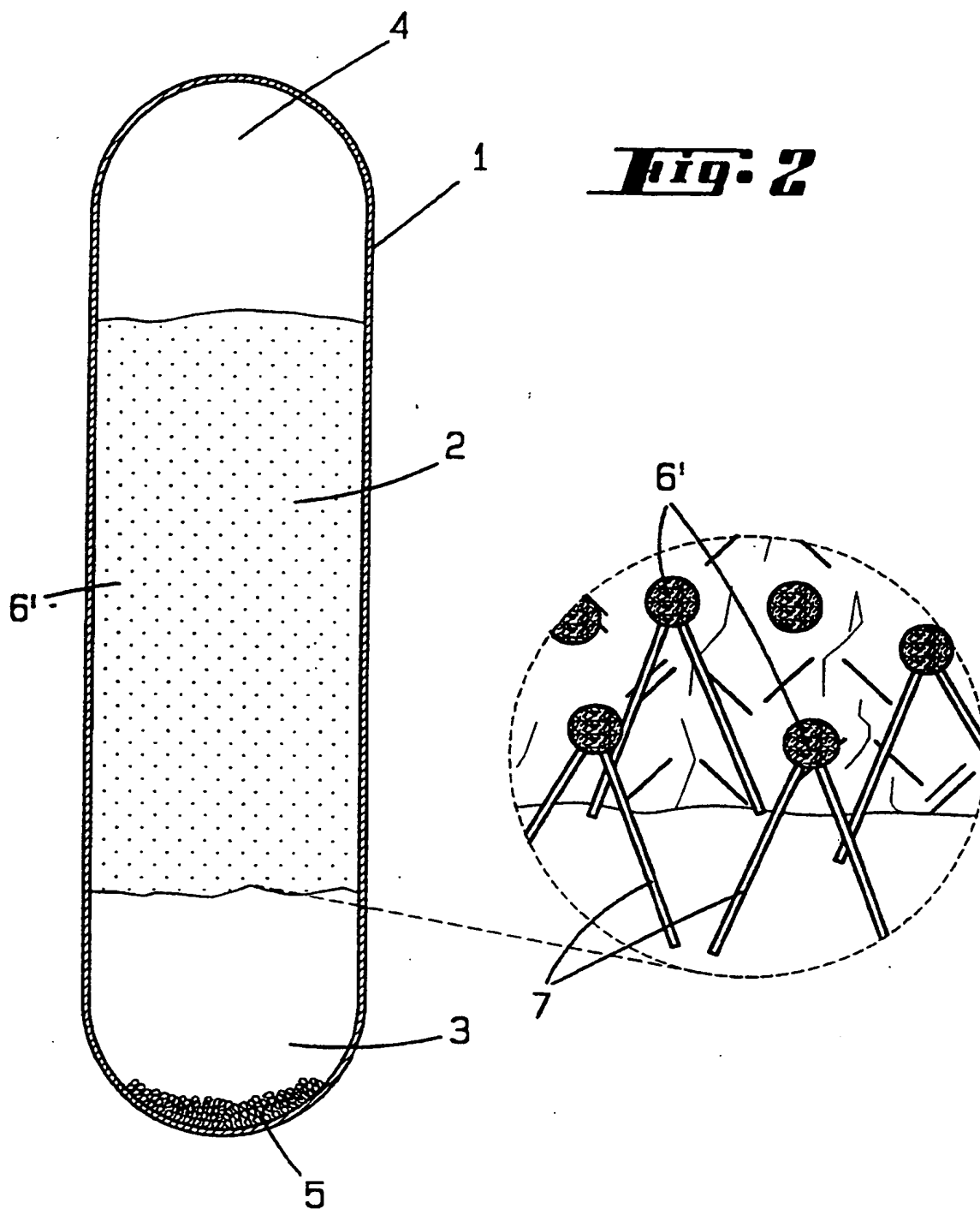
00624

00625 31. Verwendung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet,  
00626 daß der Ölanteil zwischen 0,1 und 10 Gew.-% liegt.

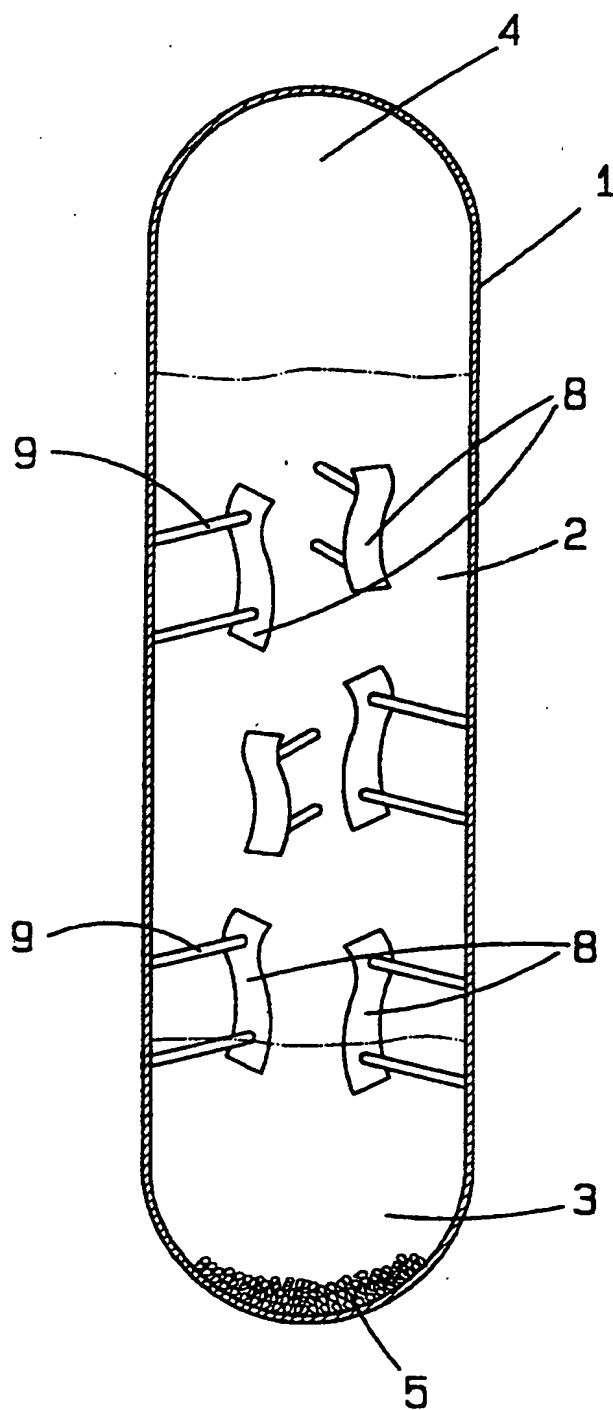
1/3



2/3



3/3



**Fig. 3**